

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

54/68 (C) Derwent

AN - 1985-314089 [50]

XA - C1985-135766

TI - Compsns. for semi-rigid polyurethane foams - comprise glycol(s),
poly:ol(s), crude di:phenyl-methane di:isocyanate and mono:alcohol(s)

DC - A25 A95

PA - (DNIN) DAINIPPON INK & CHEM KK

NP - 2

NC - 1

PN - JP60219220 A 19851101 DW1985-50 8p *

- JP91070735 B 19911108 DW1991-49

AP: 1984JP-0075745 19840417

PR - 1984JP-0075745 19840417

AB - JP60219220 A

CCompsns. comprise (A) glycols having molecular wt. of 60-50U and
contg. 2 OH gps., (B) organic polyols having molecular wt. of
500-10,000 and contg. 2 to 3 OH gps., (C) crude diphenylmethane
diisocyanate (MDI) having average functional gp.-number of 2.2-3.0
and (D) monoalcohols under the conditions that (C) and (D) satisfy
the relationship of $n-a = 2-2.2$ (where n is average functional
gp.-number of (C); a is mole number of (D) per mole (C) and equiv.
ratio of total active hydrogens to total isocyanate gps. is
1:0.9-1.1.

- ADVANTAGE - Compsns. have improved elongation, tear strength and
bending resistance. The polyurethane foams obtd. from the compsns.
are used for car parts, e.g., arm rests, bumpers, steering wheels,
and as microcellular urethanes. (0/0)

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-219220

⑮ Int. Cl.⁴C 08 G 18/65
18/76

識別記号

1 0 1
C H R

庁内整理番号

7019-4J
7019-4J

⑬ 公開 昭和60年(1985)11月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 半硬質ポリウレタンフォーム用組成物

⑰ 特 願 昭59-75745

⑱ 出 願 昭59(1984)4月17日

⑲ 発 明 者 若 林 清 孝 泉大津市条南町4-17
⑲ 発 明 者 石 賀 博 行 東大阪市川又1-76-2
⑲ 発 明 者 河 合 博 堺市大浜南町3-1-13-1001
⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社
⑲ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

半硬質ポリウレタンフォーム用組成物

2. 特許請求の範囲

- (A) 分子量60～500の水酸基を2個有する低分子量グリコール、
(B) 分子量500～10,000の水酸基を2～3個有する有機ポリオール、
(C) 平均官能基数2.2～3.0の粗製ジフェニルメタンジイソシアネート(粗製MDI)、
(D) モノアルコール類

とからなり、かつ粗製MDIとモノアルコール類との関係が $2.0 \leq n-a \leq 2.2$ (n は粗製MDIの平均官能基数、 a は粗製MDI 1モルに対するモノアルコールのモル数を示す)であり、全活性水素と全イソシアネート基との当量比が1:0.9～1.1である半硬質ポリウレタンフォーム用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、半硬質ポリウレタンフォーム用組成物に関するものである。

更に詳しくは、特定の組成により伸度、引裂強度、耐屈曲性の改善された半硬質ポリウレタンフォーム用組成物に関する。

(従来技術)

半硬質ポリウレタンフォームは、ポリウレタン樹脂以外の樹脂で皮膜状に成形された型内に注入発泡し、発泡成形される場合が多く、特に自動車のアームレスト、サンバイザー、バンパー、ステアリングホイール、ヘッドレスト等の自動車部品及び内装材用として使用されている。

この半硬質ポリウレタンフォームは、断熱材、合成木材等に使用されている硬質ポリウレタンフォームと異なり、伸度、引裂強度、耐屈性を要する為に架橋構造を必要としないものである。従って、硬質ポリウレタンフォームで使用されているイソシアネート基の平均官能基数が2.2～3.0の粗製ジフェニルメタンジイソシアネート(以下粗製MDIと言う)は、半硬質ポリウレタンフォーム用には使用されず、官能基数が2であるジフェニルメタンジイソシアネート(以下純MDIと言う)、

或いは官能基数が2.1～2.2のカルボジイミド変性ソフェニルメタンジイソシアネート(以下カルボジイミド変性MDIと旨う)の単独或いはこれらの混合物、もしくはこれらのプレポリマーの形で使用されているのが現状である。しかしこれらの純MDI、カルボジイミド変性MDI等は非常に高価でありしかも0℃～室温で固化する為に使用前に加熱溶解する等煩雑であり、又室温付近での保存安定性に欠け、MDIの2量体等の生成による不溶解物の発生などの欠点があった。

(発明の構成)

本発明者らは、上記欠点を改良するために鋭意研究した結果従来あまり使用されていなかった官能基数2.2～3.0である粗製MDIを用いることにより伸度、引裂強度、耐屈曲性に優れた半硬質ポリウレタンフォーム用組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は(A)分子量60～500の水酸基を2個有する低分子量グリコール、(B)分子量500～1,000の水酸基を2～3個有する有

機ポリオール、(C)平均官能基数2.2～3.0の粗製MDI、(D)モノアルコール類とからなり、かつ粗製MDIとモノアルコール類とのモル比が

$2.0 \leq n - a \leq 2.2$ (n は粗製MDIの平均官能基数、 a は粗製MDI 1モルに対するモノアルコールのモル数)であり、全活性水素と全イソシアネート基との当量比が1:0.9～1.1である半硬質ポリウレタンフォーム用組成物を提供する。

本発明(A)成分の分子量が60～500のグリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ビスヒドロキシベンゼン、メチレンビスヒドロキシベンゼン等の分子量が500以下の水酸基を2個有する化合物及びこれらの混合物である。

本発明の(B)成分の分子量が500ないし10000のポリオールとしては、反応開始剤に、水、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのような少

なくとも2個以上の活性水素基を有する化合物を出発原料として、これにブチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチレンオキシド等に代表されるアルキレンオキシドを単独で、または併用して付加重合させたポリエーテルポリオール又は、これらのポリエーテルポリオール中でアクリル或いはステレンをグラフト重合させたいわゆるポリマーポリオール、或いはこれらのポリエーテルポリオールとポリマーポリオールの混合物、および、アジピン酸、セバチン酸等の二塩基酸の1種または2種以上とエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の多価アルコールの1種または2種以上とを化学量論的に過剰に反応させて得られた末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、カプロラク톤を開環重合して得られるポリカプロラクトンポリオール、上記ポリエステルを反応開始剤として、エチレンオキシド、或いはプロピレンオキシドを付加重合して得られるポリエステルポ

リエーテルポリオール等である。これらのポリオールは分子量500～10,000のものが好ましく、特に、水酸基を2個有するポリエーテルポリオールは500～3,000、水酸基を3個有するポリエーテルポリオールは3,000～10,000、ポリエステルポリオール及びポリカプロラクトンポリオールは500～3,000、ポリマーポリオールは2,000～7,000、ポリエステルポリエーテルポリオールは1,000～3,000のものが好ましい。

本発明のこれら(A)成分と(B)成分の配合割合は、好ましくは(A):(B)=0～30:100(重量部)で特に5～25:100である。

本発明の(D)成分の水酸基を1個のみ有するモノアルコール類として好適なものは分子量が300以下であり、炭素原子1～18個を有する脂肪族、脂環族もしくは芳香族の1価アルコールまたは炭素原子2～4個より成るモノまたはジアルキレングリコールのモノアルキルエーテル、もしくはモノ脂肪酸エステル等であり、例えば、メタノール

ル、エタノール、イソプロパノール、ステアリアルアルコール、ベンジルアルコール、ヒドロキシノモノメチルエーテル、ジエチレングライコールモノエチルエーテル等及びこれらの混合物である。

本発明の(C)成分の平均官能基数2.2~3.0の粗製MDIは、25~65重量部のポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを含む粗製MDIであることが望ましい。ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートは、そのイソシアネート基官能基数が2より大きく、これを25~65重量部含むことにより粗製MDIの平均イソシアネート官能基数は通常2.2~3.0となる。

本発明の半硬質ポリウレタンフォームを製造する場合粗製MDI (C)とモノアルコール類(D)との関係が、 $2.0 < n - a < 2.2$ (n は粗製MDIの平均官能基数、 a は粗製MDI 1モルに対するモノアルコールのモル数を示す)でなければならない。($n - a$)が2.2より大きい場合は得られる半硬質ポリウレタンフォームの架橋密度が高く、従って伸度、引裂強度、耐屈曲性に劣り、一方($n - a$)が2.0

より小さい場合は、得られる半硬質ポリウレタンフォームの分子量が充分高くないために、抗張力、成型性に劣る等の欠点が生じる。

更に本発明の半硬質ポリウレタンフォーム用組成物の全活性水素と全イソシアネート基との当量比は1対0.9ないし1.1であるのが好ましい。ここで言う全活性水素とは、低分子量グリコール(A)、有機ポリオール(B)、モノアルコール類(D)、及び水に起因するヒドロキシル基濃度である。全イソシアネート基が0.9より少ない場合、得られる半硬質ポリウレタンフォームの分子量が充分高くないために、抗張力、成型性等に劣り、一方、1.1より大きい場合は得られる半硬質ポリウレタンフォーム中に残存するイソシアネート基がアロファネート、ビュレット等の架橋結合を生成し、伸度、引裂強度、耐屈曲性等に劣る欠点が生じる。

本発明の半硬質ポリウレタンフォームを得る方法は特に限定しない。全ての化合物を同時に混合することも可能であり、モノアルコール類をあらかじめ粗製MDIと反応せしめ、その後他の化合物

と混合することも可能である。

ポリウレタンフォームの生成反応を促進するためには該反応の触媒として公知の化合物の任意のものを使用することが出来る。例えばジブチルチンオキサイドの様なジアルキル錫化合物、ジブチルチンジラウレイトの様な有機酸の錫塩、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミンの様な第三級アミンを触媒として用いることが出来る。添加量はポリオール100重量部に対し、0.05~2.0重量部(以下部と略す)が望ましい。又ジアルキル錫化合物、有機酸の錫塩の場合0.05~0.5部が好ましい。発泡剤としては、水以外にトリクロルモノフルオルメタン、ジクロルジフルオルメタン等の様なハロゲン炭化水素を用いることが出来る。添加量はポリオール100部に対し、水の場合は0.1~1.0部、トリクロルモノフルオルメタンの様なハロゲン炭化水素の場合は5~25部が適当である。

発泡剤の添加が必要な場合は、例えばシリコンL-540、DC-193(U.C.C.)の様なアルキ

レンポリエーテル変性シリコン系界面活性剤を使用することが出来る。その添加量はポリオール100部に対し、0.1~1.0部が適当である。(産業上の利用分野)

従来、粗製MDIとの組み合わせで得られるポリウレタンフォームは伸度、引裂強度、或いは耐屈曲性等に劣る為、例えば自動車内装材用としての半硬質ウレタンフォーム単独成型物には用いることが出来なかったが、本発明によって得られる半硬質ポリウレタンフォームは、従来の純MDI或いはカルボジイミド変性MDIが使用されているすべての用途、例えばアームレスト、ヘッドレスト、ステアリングホイール、ダッシュボット、或いはスポイラー、バンパー等の自動車部品、更には各種用途のインテグラルスキン半硬質フォーム、靴底用マイクロセルラーウレタン等に適用することが可能である。

(実施例)

次に実施例により本発明を説明するが、文中「部」は重量基準であるものとする。

実施例 1

市販の粗製MDI (NCO % = 31%, イソシアネート官能基数 2.5) 1000g を温度計、攪拌機、滴下ロート及び N_2 ガス導入口を備えた4ツロフラスコに入れ、液温を40℃に保ち、モノアルコールの1種であるメタノールを表-1の割合いで30分間にわたって滴下し、滴下終了後60℃の温度で3時間かきまぜて反応を完結させた。得られた反応生成物であるメタノール変性粗製MDIの性状及び、理論イソシアネート官能基数は表-1の通りである。

表-1 メタノール変性粗製MDI

イソシアネート 基	A	B	C	D	E
粗製MDI仕込み量 (理論モル数)	1000 (2.95)	1000 (2.95)	1000 (2.95)	1000 (2.95)	1000 (2.95)
メタノール仕込み量 (モル数)	0 (0)	9.4 (0.294)	28.3 (0.884)	47.2 (1.475)	66.1 (2.066)
NCO %	2.5	2.4	2.2	2.0	1.8
理論イソシアネート 官能基数	2.5	2.4	2.2	2.0	1.8
NCO %	31	29.5	26.5	23.7	20.9
粘度(30℃, cps)	115	250	480	850	1250
3ヶ月室温放置後の 結晶物の発生	なし	なし	なし	なし	なし

グリセリンにプロピレンオキシドとエチレンオキシドとを付加重合させて製造したヒドロキシル価23.0、末端一般ヒドロキシル基20%のポリエチレンポリプロピレントリオール100部に対し、1.4ブタンジオール16部、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン1.0部、シリコン整泡剤1.0部、水0.13部、トリクロルモノフルオルメタン16部を所定量加えたポリオールコンパウンド(OH当量324)と上記各メタノール変性MDIとを、40mmφツイフィーミキサーで10秒間攪拌した後、あらかじめ450℃の温度に加熱した220×150×10(mm)金型に注入し、注入約10分後に脱型し、脱型性のチェックを行ない、更に常温において2日間放置後物性測定を行なった。この結果を表-2に示す。

表-2 物性、脱型性

実 験 ㉮	比 較 例			実 施 例			比 較 例	実 施 例	比 較 例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
イソシアネート ㉮	A	B	C	C	C	C	C	D	E
NCO/OH 発泡配合比	418/100	440/100	391/100	440/100	489/100	537/100	586/100	548/100	619/100
全NCO/全OH 当量比	1.0	1.0	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.0	1.0
シート密度 (g/cm^3)	0.30	0.30	0.32	0.32	0.31	0.30	0.29	0.31	0.32
硬 度 (Cタイプ)	50	53	50	57	59	60	63	70	60
抗張力 (kg/cm^2)	5.8	6.4	5.3	8.7	9.5	9.4	8.0	10.7	8.7
伸 度 (%)	45	50	100	95	87	85	61	110	132
引裂強度 (kg/cm)	2.8	3.2	3.0	4.9	5.2	5.0	3.4	6.6	5.2
ロスフレックス屈曲性 破断回数	50回 以下	50回	150回	500回 以上	500回 以上	500回 以上	200回	500回 以上	500回 以上
脱型性	良	良	不良	良	良	良	不良	良	不良

実験㉮4, 5, 6 或いは8 から明らかな様にメタノールとの変性度 ($\alpha - \beta$) が2.0 ないし2.2 である変性粗製MDI, C 又はD を用いたものは粗製MDI を単独で用いたもの(実験㉮1) に比べ抗張力、伸度、引裂強度がそれぞれ2 倍近く或いは2 倍以上に向上している。これに比べ変性度 ($\alpha - \beta$) が2.0 以下或いは2.2 以上の変性粗製MDI, B, E を用いた実験㉮2, 9 及び全NCO/全OH 当量比が0.9 以下、或いは1.1 以上の実験㉮3、或いは7 では満足な強度向上が見られなかったり、脱型性が不良である等の欠点を有することが判明した。

実施例2

実施例1 で用いたメタノールの代りにイソプロピルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコールを用い、実施例1 と同一のポリオールコンパウンド及び発泡処法で発泡成型して得られた半硬質フォームの物性測定結果を表-3 に示す。

表-3 各種モノアルコールの効果

実 験 例	実 施 例				比 較 例
	1 0	1 1	1 2	1 3	
イソシアネート系	F	G	H	I	A
モノアルコール	メタノール	イソプロピルアルコール	2-エチルヘキシルアルコール	ベンジルアルコール	なし
粗製MDI/モノアルコールの仕込みモル比	1/0.4	1/0.4	1/0.4	1/0.4	なし
n-a	2.1	2.1	2.1	2.1	2.5
NCO/OH発泡配合比	51.7/100	51.7/100	51.7/100	51.7/100	41.8/100
全NCO/全OH当量比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
シート密度(g/cm ³)	0.31	0.30	0.32	0.32	0.30
硬 度 (Cタイプ)	64	62	60	66	50
抗張力(kg/cm ²)	10.3	9.8	9.5	11.2	5.8
伸 度 (%)	102	94	113	97	45
引裂強度(kg/cm)	6.1	5.7	5.5	6.3	2.8
ロスフレックス 屈曲性破断回数	500回以上	500回以上	500回以上	500回以上	50回以下

表-3から明らかな様にメタノール以外のモノアルコールを使用してもメタノールと同様な強度向上した半硬質ポリウレタンフォームが得られた。

実施例3

NCO量=32.6%、平均イソシアネート官能基数2.3の粗製MDI1000gを実施例1と同一の反応フラスコでモノアルコールとしてエタノールを用い(n-a)=2.0となる様に変性した。一方、ヒドロキシル価35.0、末端一級ヒドロキシル基20%のポリエチレンポリプロピレントリオール90部、ヒドロキシル価56.0、末端一級ヒドロキシル基20%のポリエチレンポリプロピレンジオール10部の合計100部に対しエチレンジアミン16部、トリエチレンジアミン0.5部、シリコン発泡剤0.5部、水0.4部、トリクロルフルオルメタン12部を所定量加え、十分混合し、OH当量314のポリオールコンパウンドを合成した。

ここで得られたエタノール変性粗製MDI(n-a)=2.0及びOH当量314のポリオールコンパウン

ドを実施例1と同一の発泡処法で発泡成型して得られた半硬質ポリウレタンフォームの物性を表-4に示すと同時にエタノール変性を行わないn=2.3の粗製MDIを単独で用いた場合の物性を比較例として記載する。

表-4 n=2.3の粗製MDIのエタノール変性

実 験 法	実 施 例	比 較 例
	1 4	1 5
イソシアネート法	J	K
粗製MDI (n=2.3) 仕込み量 (理論モル数)	1 0 0 0 g (3.37)	-
エタノール仕込み量 (g) (モル数)	4 6.5 g (1.01)	-
n - a	2.0	2.3
NCO %	27.1	32.6
NCO/OH 発泡配合比	49.4/100	41.1/100
全NCO/全OH 当量比	1.0	1.0
シート密度 (g/cm ³)	0.33	0.32
硬 度 (Cタイプ)	72	65
抗張力 (kg/cm ²)	11.4	6.7
伸 度 (%)	122	53
引裂強度 (kg/cm)	6.5	3.3
ロスフレックス 屈曲破断回数	500回以上	50回

粗製MDI及びポリオールコンパウンド組成が実施例1, 2と異なる系においてもモノアルコールによる粗製MDIの変性は強度向上に効果があることがこの実験結果から明らかになった。

実施例4

実施例3と同一原料系で、イソシアネート成分はNCO % = 32.6 %, n = 2.3の粗製MDIを単独で用い、ポリオールコンパウンド中にエタノールを(n - a) = 2.0となる様あらかじめ添加したものについて、実施例3と同様な発泡処法で発泡成型して得られた半硬質ポリウレタンフォームの物性を表-5に示す。

尚、(n - a) = 2.0となる様なモノアルコールとしてエタノールを含んだポリオールコンパウンドは、実施例3のポリオールコンパウンド129.4部に対し、エタノールを2.84部添加することにより得られ、この様にして得られたポリオールコンパウンドの全OH当量は275.5である。

表-5 ポリオールコンパウンド中へのモノアルコールの添加

実 験 法	比 較 例	実 施 例
	1 5	1 6
イソシアネート法	K NCO % = 32.6 n = 2.3	K
ポリオールコンパウンド中 のエタノール添加	なし	あり
エタノール添加量	-	実施例3のコン パウンド129.4 部に対し2.84 部添加
ポリオールコンパウンド全OH当量	314	275.5
NCO/OH 発泡配合比	41.1/100	46.8/100
全NCO/全OH 当量比	1.0	1.0
n - a	2.3	2.0
シート密度 (g/cm ³)	0.32	0.32
硬 度 (Cタイプ)	65	70
抗張力 (kg/cm ²)	6.7	10.8
伸 度 (%)	53	127
引裂強度 (kg/cm)	3.3	6.4
ロスフレックス 屈曲破断回数	50回	500回以上

以上実施例3, 4から明らかな様に、モノアルコールはあらかじめポリイソシアネートと反応させてもよいし、或いはポリオールコンパウンド中で他のポリオールと混合して用いても同一の強度向上効果が得られることが確認された。

代理人 弁理士 高橋 勝利

手続補正書(自発)

昭和59年 5月17日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第75745号

2. 発明の名称

半硬質ポリウレタンフォーム用組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村 茂 邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4511(大代表)

(8876) 弁理士 高橋 勝利



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第7頁下から6行目の「 $2.0 < n - a <$

2.2 」を「 $2.0 \leq n - a \leq 2.2$ 」と訂正する。

(2) 同第13頁下から5行目の「450℃」を

「45℃」と訂正する。

